

P A T E N T

Atty. Docket No.  
032739M091

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant(s): Jun Azuma, et al.

US Serial No.: To Be Assigned

Group Art Unit: To Be Assigned

Filed: : Herewith

Examiner: To Be Assigned

For : ELECTROPHOTOSENSITIVE MATERIAL

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119**

Commissioner For Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir :

The above-referenced patent application claims priority benefit from the foreign patent application listed below:

**Application No. 2002-344422, filed in JAPAN on November 27, 2002**

In support of the claim for priority, attached is a certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,  
SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP



Michael A. Makuch, Reg. No. 32,263  
1850 M Street, NW – Suite 800  
Washington, DC 20036  
Telephone : 202/263-4300  
Facsimile : 202/263-4329

Date : November 12, 2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 4 4 4 2 2  
Application Number:

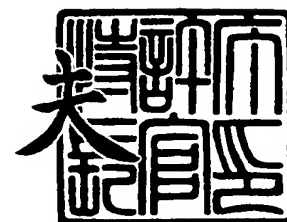
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 4 4 4 2 2 ]

出      願      人                      京セラミタ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00624

【提出日】 平成14年11月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/10 101  
G03G 5/06 312

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号 京セラミタ  
株式会社内

【氏名】 東 潤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号 京セラミタ  
株式会社内

【氏名】 渡辺 征正

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号 京セラミタ  
株式会社内

【氏名】 屋島 亜矢子

【特許出願人】

【識別番号】 000006150

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号

【氏名又は名称】 京セラミタ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003152

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

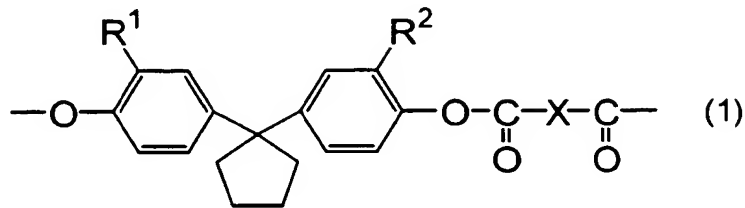
【発明の名称】 電子写真感光体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

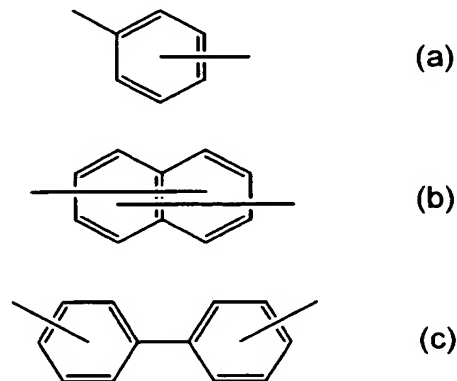
導電性基体上に感光層を設けてなる電子写真感光体であって、当該感光層が、  
一般式(1)：

【化 1】



〔式(1) 中、Xは式(a) ～(c) 〕

【化 2】



で表される二価基のいずれかを示す。R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は同一または異なって、炭素数1～3のアルキル基を示す。〕

で表される繰返し単位を備えるポリアリレートを含有する電子写真感光体。

【請求項 2】

上記一般式(1) で表される繰返し単位中の置換基R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> がメチル基である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

上記感光層が単一の層であって、当該層が、請求項1記載のポリアリレートとともに、少なくとも電荷発生剤と電荷輸送剤とを含有する層である請求項1 また

は 2 記載の電子写真感光体。

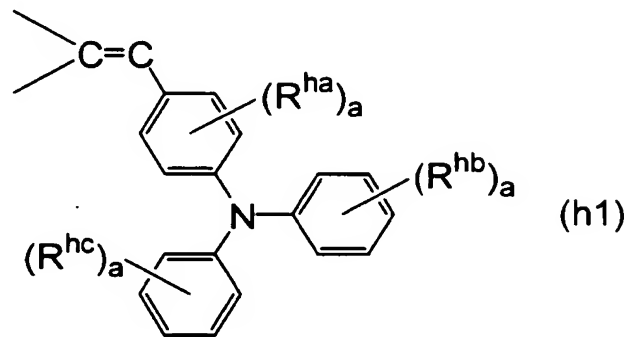
【請求項 4】

上記感光層が 2 以上の層の積層体であって、当該 2 以上の層のうち請求項 1 記載のポリアリレートを含む層が、当該感光層の最外層でありかつ電荷発生剤を含む層でない層である請求項 1 または 2 記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

上記感光層が、請求項 1 記載の一般式(1) で表される繰返し単位を備えるポリアリレートとともに正孔輸送剤を有しており、かつ当該正孔輸送剤が、一般式(h1)：

【化 3】



〔式(h1)中、 $R^{ha} \sim R^{hc}$ は同一または異なって、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基または炭素数 12 以下のアリール基を示す。同一のベンゼン環に基  $R^{ha} \sim R^{hc}$  が 2 以上置換する場合において、隣接する炭素原子に置換する基  $R^{ha} \sim R^{hc}$  は、互いに結合して、飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。 $a$  は 0～3 の整数を示す。〕

で表されるトリフェニルアミノスチリル構造をその分子中に備えるものである請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電式複写機、レーザビームプリンタ、ファクシミリ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体に関し、より詳しくは、耐久性、とりわけ耐磨耗性と耐ガス性に優れた電子写真感光体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

静電式複写機、ファクシミリ、レーザビームプリンタ等の画像形成装置には、当該装置に用いられる光源の波長領域に感度を有する電子写真感光体が使用されている。電子写真感光体には、セレンのような無機材料を感光層に用いた無機感光体と、有機導電性材料を感光層に用いた有機感光体（OPC）とが知られているが、後者の有機感光体は無機感光体に比べて製造が容易であり、かつ電荷輸送剤、電荷発生剤、結着樹脂等の感光体材料の選択肢が多様であって、機能設計の自由度が高いことから、近年、広範な研究が進められている。

## 【0003】

上記画像形成装置において、形成画像の品質を長期間に亘って良好な状態で維持するには、帯電・トナー現像・紙への転写・クリーニング処理等の際に加わる外的な力に対する電子写真感光体の耐久力を高めること、とりわけ感光層の耐磨耗性をより一層向上させることが求められる。

そこで、有機感光体においては、感光層を形成するバインダ樹脂として、機械的強度の高いポリカーボネート樹脂を用いることが検討されている（特許文献1および2参照）。

## 【0004】

一方、ジフェノールからなるポリエステルであるポリアリレートは、その代表例としてビスフェノールAとフタル酸との重縮合物である「U-ポリマー(R)」が広く知られている。このポリアリレートは、熱変形温度が高く、機械的特性が優れていることから、感光層の耐久性を向上させるバインダ樹脂として適していることが記載されている（特許文献3参照）。

さらに、「U-ポリマー(R)」やポリカーボネートに比べて、より一層耐久性に優れた感光層を形成し得るバインダ樹脂として、ジフェノール成分がフルオレノン型のビスフェノールや1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンであるポリアリレート（特許文献4,5）、あるいはジフェノール成分がビスフェノールCや1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカンであるポリアリレートであって樹脂の粘度が所定範囲にあるもの（特許文献6

， 7) が開示されている。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 2 6 1 2 6 7 号公報 (請求項 1)

【特許文献 2】

特開昭 5 9 - 7 1 0 5 7 号公報 (請求項 1)

【特許文献 3】

特公昭 6 1 - 5 5 6 7 2 号公報 (請求項 1)

【特許文献 4】

特開平 5 - 2 9 7 6 0 1 号公報 (請求項 1, 実施例 1, 比較例 1 ~ 2)

【特許文献 5】

特開平 5 - 3 4 1 5 3 9 号公報 (請求項 1, 実施例 1, 比較例 1 ~ 2)

【特許文献 6】

特開平 9 - 2 2 1 2 6 号公報 (請求項 1, 比較例 3)

【特許文献 7】

特開平 8 - 1 1 0 6 4 6 号公報 (請求項 1, 段落 [0 0 1 0], 段落 [0 0 1 1], 比較例 3 ~ 4)

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、現状では、感光層の機械的強度の向上効果がなお不十分であって、たとえ上記公報に記載のバインダ樹脂を用いたとしても、画像形成装置上での実際の使用によって感光層が比較的短期間に磨耗してしまうなど、電子写真感光体の長寿命化を図る上で問題がある。

また、電子写真感光体を帯電させる際に、コロナ放電によってオゾンガスや  $\text{NO}_x$  ガスを生じることがあるが、従来のバインダ樹脂で形成された感光体はオゾンガスや  $\text{NO}_x$  ガスの遮蔽性が十分でないために、長時間に亘って当該ガスに暴露されることによって感光体の帯電能が低下するという現象、すなわち繰り返し露光時の帯電安定性が損なわれるという問題がある。

【0 0 0 7】



そこで本発明の目的は、耐摩耗性と耐ガス性とを両立させつつ、双方の特性を改善して、より一層の長寿命化を達成し得る電子写真感光体を提供することである。

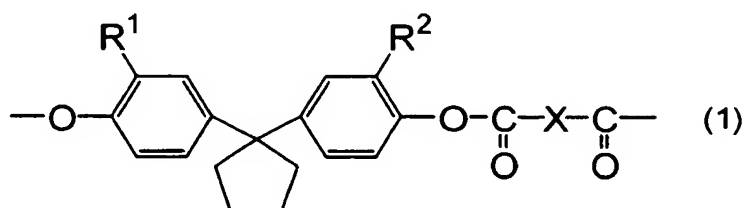
【0008】

【課題を解決するための手段および発明の効果】

上記課題を解決するための本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に感光層を設けてなるものであって、当該感光層が、一般式(1)：

【0009】

【化4】

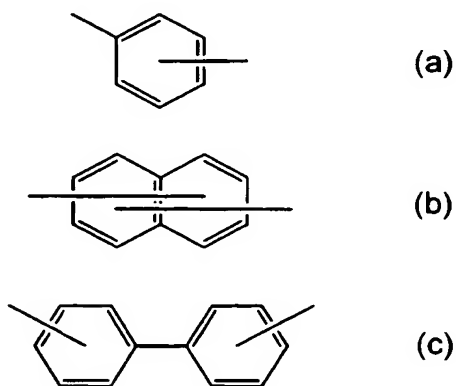


【0010】

〔式(1) 中、Xは式(a) ～(c)：

【0011】

【化5】



【0012】

で表される二価基のいずれかを示す。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は同一または異なって、炭素数1～3のアルキル基を示す。]

で表される繰返し単位を備えるポリアリレートを含有することを特徴とする。

【0013】

本発明の電子写真感光体は、感光層を形成するバインダ樹脂として上記式で表される特定の繰り返し単位を備えるポリアリレートを用いていることから、当該感光層の耐磨耗性が極めて高く、画像形成装置において繰り返し使用しても磨耗の程度が小さいことから、電子写真感光体の長寿命化を図ることができる。

しかも、上記特定の繰り返し単位を備えるポリアリレートは、耐ガス性が良好であって、電子写真感光体の長寿命化を図る上で好適である。

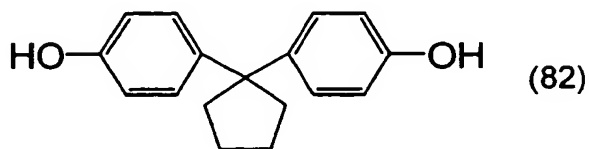
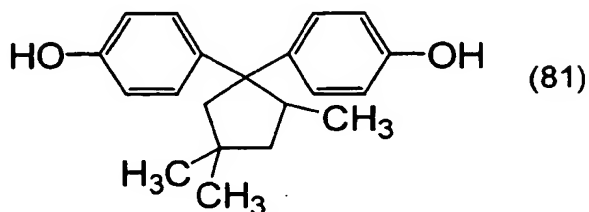
#### 【0014】

なお、特許文献7には、前述のように、ポリアリレートの二価フェノール部分として1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカンが例示されており、当該シクロアルカンの具体例としてシクロペンタンが挙げられている(段落【0010】および【0011】参照)。また、上記一般式(1)中のXに相当する基として、同文献には、上記一般式(1)の場合と同様のフェニレン基、ビフェニレン基およびナフチレン基が挙げられている(請求項1参照)。

しかしながら、上記シクロアルカンがシクロペンタンである場合の具体的化合物(二価フェノール部分)としては、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチルシクロペンタン〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 4, 4-トリメチルシクロペンタン, 下記式(81)参照〕と、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン(下記式(82)参照)とが記載されているに過ぎない(段落【0010】および【0011】参照)。

#### 【0015】

##### 【化6】



#### 【0016】

二価フェノール部分が上記式(81)または(82)で表されるものである場合、すなわち上記一般式(1)で表される繰返し単位において、 $R^1$  および  $R^2$  に相当する基（炭素数1～3のアルキル基）が存在しない場合には、後述する実施例および比較例の結果より明らかなように、感光層形成用の溶媒に対する溶解性が乏しく、それゆえ均一な感光層を形成することが困難になる問題がある。

【0017】

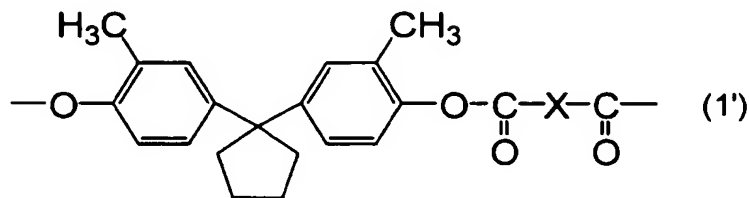
本発明の電子写真感光体において、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートは、感光層を形成するバインダ樹脂全体の30重量%以上、好ましくは40重量%以上含まれていればよい。

【0018】

本発明の電子写真感光体において、一般式(1)で表される繰返し単位中の置換基  $R^1$  および  $R^2$  はメチル基であるのが好ましい。すなわち、本発明に用いられるポリアリレートは、一般式(1'):

【0019】

【化7】



【0020】

で表される繰返し単位を備えるものであるのが好ましい。

上記一般式(1')に示すように、繰返し単位(1)の置換基  $R^1$  および  $R^2$  が炭素数1～3のアルキル基である場合には、当該繰返し単位を含むポリアリレートの、感光層形成用塗布液に用いられる溶媒に対する溶解性が良好なものとなる。さらに、置換基  $R^1$  および  $R^2$  は、その嵩が小さいほど（すなわち、アルキル基の炭素数が少ないほど）、感光体の耐ガス性、耐磨耗性をより一層良好なものとすることができる。

【0021】

本発明の電子写真感光体は、とりわけ、

(I) その感光層が単一の層であって、当該層が、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートとともに、少なくとも電荷発生剤と電荷輸送剤とを含有する層であるもの、または

(II) その感光層が2以上の層の積層体であって、当該2以上の層のうち、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートを含有する層が、当該感光層の最外層でありかつ電荷発生剤を含有しない層であるもの、  
が好ましい。

上記(I)および(II)はいずれも本発明の好適態様であって、(I)は単層型電子写真感光体、(II)は積層型電子写真感光体である。

#### 【0022】

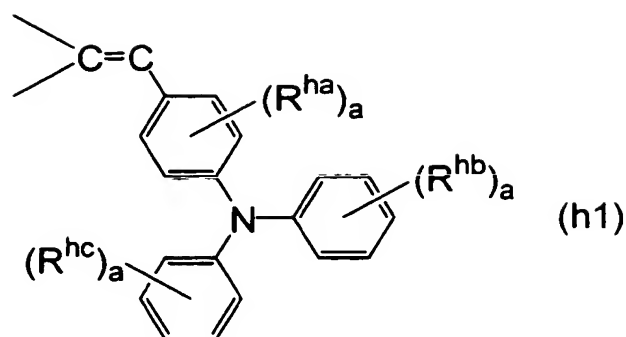
本発明の電子写真感光体にバインダ樹脂として用いられる、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートは、感光層の耐久性、とりわけ耐摩耗性と耐ガス性を向上させるという特徴を有するものであることから、積層型の感光体においては、少なくとも感光体の表面側となる層（外層）のバインダ樹脂に上記ポリアリレートを用いればよい。一方、感光体の内側の層におけるバインダ樹脂には、電荷発生剤や電荷発生剤とのマッチング、溶解性を考慮して他のバインダ樹脂を用いたり、上記ポリアリレートとブレンドする他のバインダ樹脂の含有比率を高めるなどの処置を施してもよい。

#### 【0023】

また、本発明の電子写真感光体において、感光層は、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートとともに正孔輸送剤を有しており、かつ当該正孔輸送剤が、一般式(h1)：

#### 【0024】

## 【化8】



## 【0025】

〔式(h1)中、 $R^{ha} \sim R^{hc}$ は同一または異なって、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基または炭素数12以下のアリール基を示す。同一のベンゼン環に基 $R^{ha} \sim R^{hc}$ が2以上置換する場合において、隣接する炭素原子に置換する基 $R^{ha} \sim R^{hc}$ は、互いに結合して、飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。 $a$ は0～3の整数を示す。〕

で表されるトリフェニルアミノスチリル構造をその分子中に備えるものであるのが好ましい。

上記正孔輸送剤は、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートととのマッチングが特に優れたものであることから、両者を組み合わせて用いるのが、電子写真感光体の感度を良好なものにする上でより好ましい。

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明の電子写真感光体について詳細に説明する。

## 〔バインダ樹脂〕

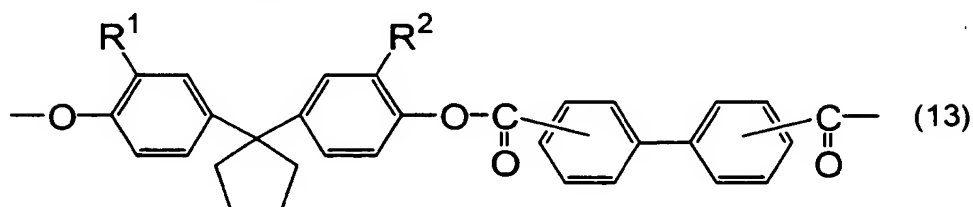
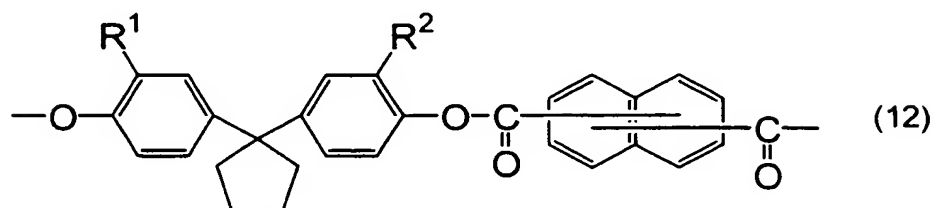
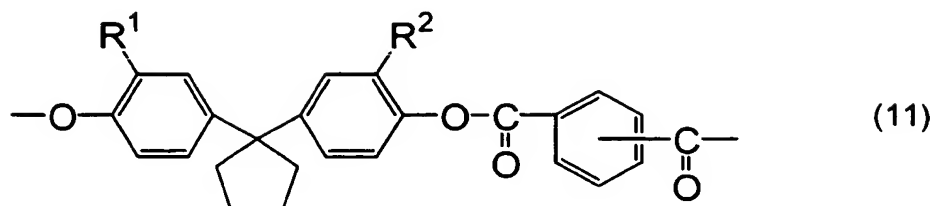
本発明の電子写真感光体に用いられるバインダ樹脂は、前述のように、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートを含むものである。当該ポリアリレートの含有割合は、前述のように、感光層を形成するバインダ樹脂全体の30重量%以上、好ましくは40重量%以上である。

上記繰返し単位(1)を備えるポリアリレートの粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常、ビスフェノールA型ポリカーボネート換算で5,000～200,000であるのが好ましく、15,000～100,000であるのがより好ましい。

上記繰返し単位(1)は、具体的には、一般式(11)～(13)：

【0027】

【化9】



【0028】

(式(11)～(13)中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じである。)

のいずれかによって表されるものである。

上記繰返し単位(11)～(13)の  $R^1$  と  $R^2$  は、前述のように、いずれもメチル基であるのがより好ましい。

かかる繰返し単位を備えるポリアリレートは、電荷発生剤や電荷輸送剤との相溶性に優れており、しかも電荷輸送剤の電荷輸送能を妨害するような部位をその分子内に有しないものである。従って、かかるポリアリレートをバインダ樹脂として含有するときは、電子写真感光体の耐磨耗性と耐ガス性とを両立させつつ、双方の特性を改善して、より一層の長寿命化を達成するという効果が得られる。

【0029】

本発明の電子写真感光体において、バインダ樹脂には、上記繰返し単位を備えるポリアリレートのほかに、ポリカーボネート、ポリエステル、上記一般式(1)以外の繰返し単位を備えるポリアリレート、ポリスチレンおよびポリメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を併用してもよい。

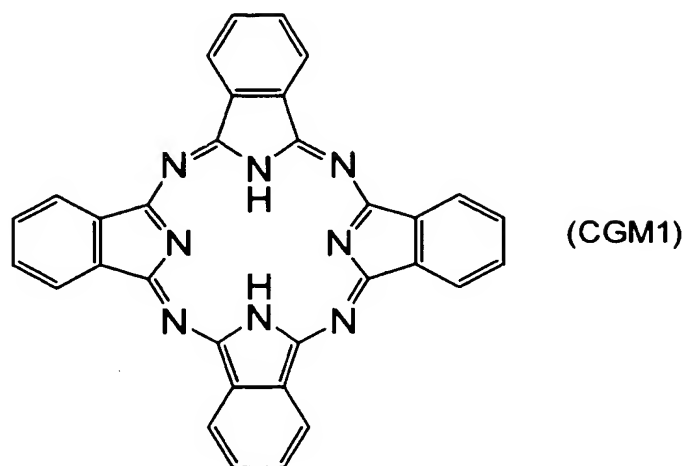
【0030】

〔電荷発生剤〕

本発明の電子写真感光体に使用可能な電荷発生剤としては、例えば式(CGM1)：

【0031】

【化10】

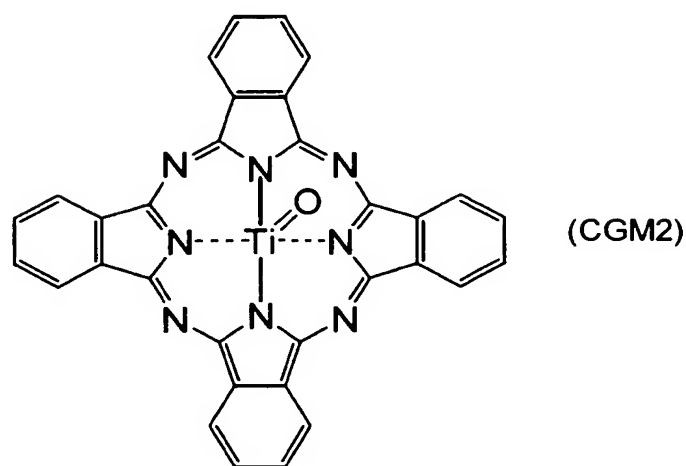


【0032】

で表される無金属フタロシアニン ( $H_2Pc$ )、式(CGM2)：

【0033】

【化11】

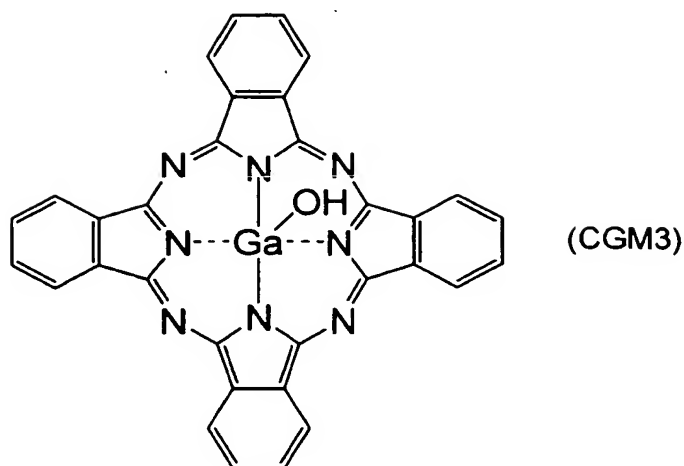


【0034】

で表されるチタニルフタロシアニン ( $TiOPc$ )、式(CGM3)：

【0035】

【化 1 2】

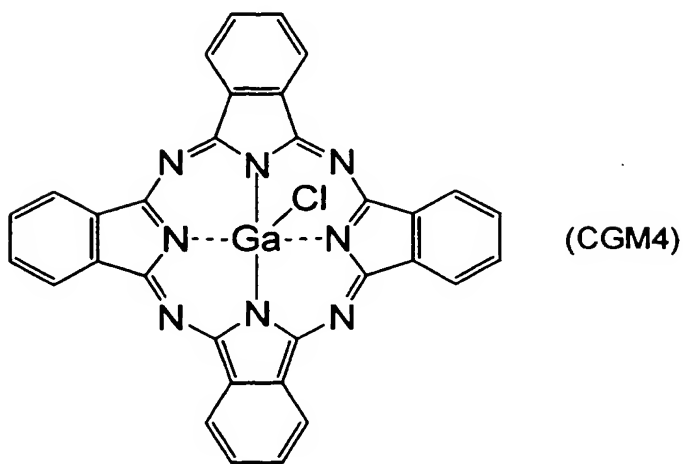


【0036】

で表されるヒドロキシガリウムフタロシアニン、式(CGM4)：

【0037】

【化 1 3】



【0038】

で表されるクロロガリウムフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；ジスアゾ顔料；ジスアゾ縮合顔料、モノアゾ顔料、ペリレン系顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム塩、アンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料等の、従来公知の種々の電荷発生剤が挙げられる。

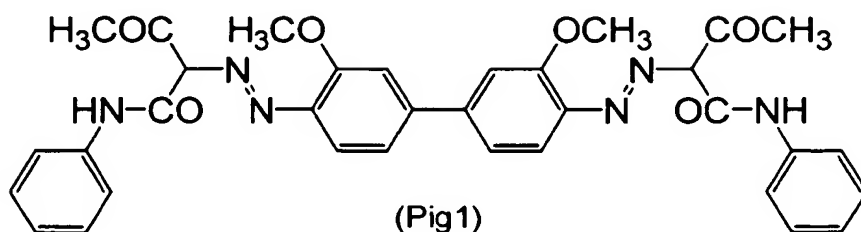


【0039】

また、電荷発生剤のバインダ樹脂中での分散性といった特性を向上させるために、例えば式(Pig1)：

【0040】

【化14】



【0041】

で表されるC. I. ピグメントオレンジ16等のような、アゾ顔料を含有してもよい。

電荷発生剤は、電子写真感光体が所望の吸収波長域で感度を有するように、上記例示のものの中から種々選択すればよい。上記例示の電荷発生剤は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0042】

半導体レーザを使用したレーザビームプリンタやファクシミリといったデジタル光学系の画像形成装置には、上記例示の電荷発生剤のうち、600nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニン(CGM1)やチタニルフタロシアニン(CGM2)等のフタロシアニン系顔料が好適に用いられる。

上記フタロシアニン系顔料について、その結晶形は特に限定されるものではなく、種々のものを採用することができるが、無金属フタロシアニン(CGM1)についてはX型またはI型を、チタニルフタロシアニン(CGM2)については $\alpha$ 型〔そのX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が $7.6^\circ$ と $28.6^\circ$ のときに主たる回折ピークを有するもの〕またはY型〔ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が $27.2^\circ$ のときに主たる回折ピークを有するもの〕を、ヒドロキシガリウムフタロシアニン(CGM3)についてはV型を、クロロガリウムフタロシア

ニン(CGM4)についてはII型を、それぞれ用いるのが、感光体の感度をより一層良好なものにするという観点から好ましい。

#### 【0 0 4 3】

ハロゲンランプ等の白色光源を使用した静電式複写機といったアナログ光学系の画像形成装置には、上記例示の電荷発生剤のうち、可視領域に感度を有するペリレン系顔料やビスアゾ系顔料等が好適に用いられる。

#### 【0 0 4 4】

##### 〔電荷輸送剤〕

本発明の電子写真感光体に用いられる電荷輸送剤としては、従来公知の電子輸送剤および／または正孔輸送剤が挙げられる。

電子輸送剤と正孔輸送剤のいずれか（または両方）を用いることの選択は、感光体の層構造や帯電極性等に応じて決定すればよい。単層型の電子写真感光体において、電子輸送剤と正孔輸送剤との間に電荷移動錯体が生じないのであれば、両者を混合して感光層中に配合するのが好ましい。

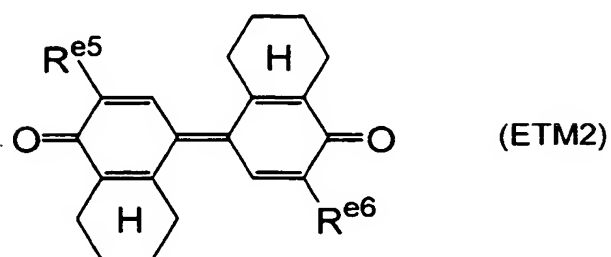
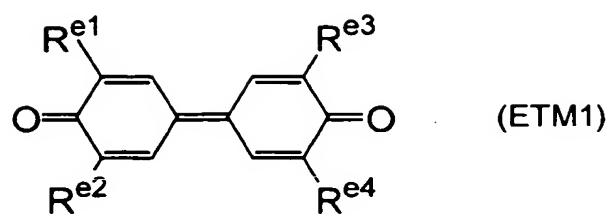
#### 【0 0 4 5】

##### （電子輸送剤）

本発明の電子写真感光体に使用可能な電子輸送剤としては、従来公知の種々の電子輸送剤が挙げられるが、なかでも下記一般式(ETM1)および(ETM2)で表されるジフェノキノン誘導体、下記一般式(ETM3)で表されるスチルベンキノン誘導体、下記一般式(ETM4)、(ETM5)、(ETM6)および(ETM7)で表されるナフトキノン誘導体、下記一般式(ETM8)および(ETM9)で表されるジナフトキノン誘導体、下記一般式(ETM10)、(ETM11)、(ETM12) および(ETM13) で表されるアゾキノン誘導体、下記一般式(ETM14) で表されるナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、ならびに下記一般式(ET15)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体が好適である。

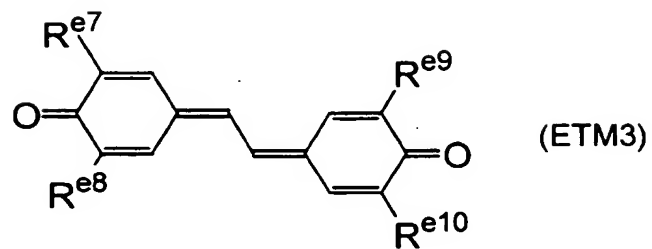
#### 【0 0 4 6】

【化 15】



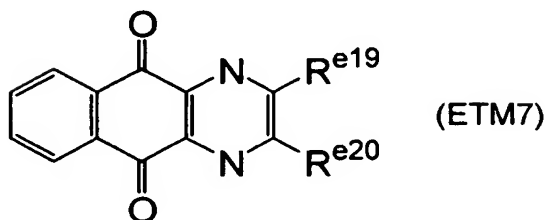
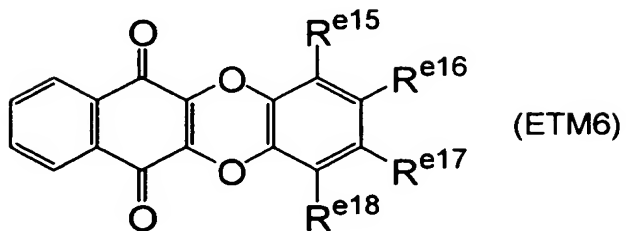
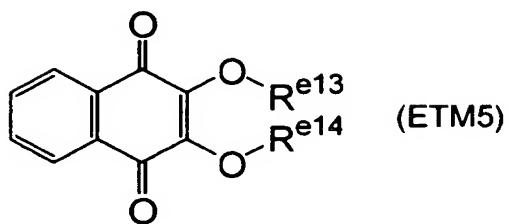
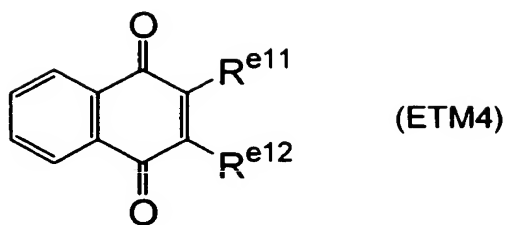
【0047】

【化 16】



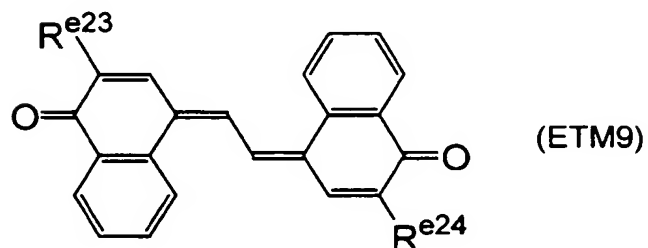
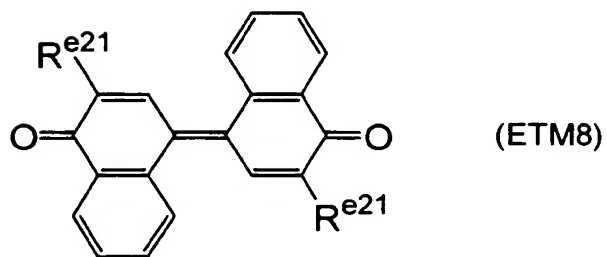
【0048】

【化 17】



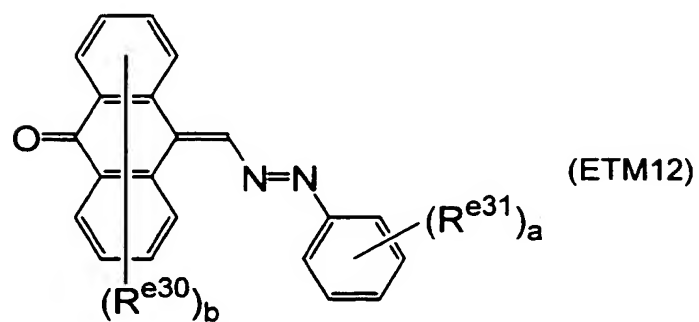
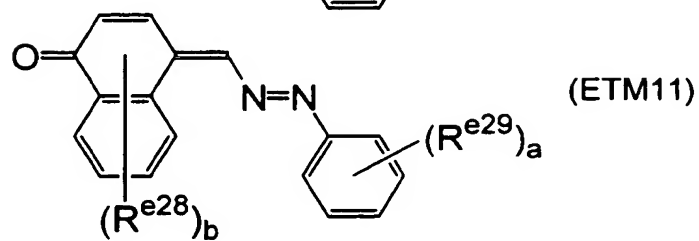
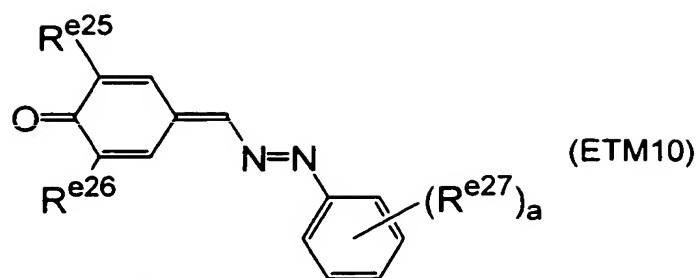
【0049】

【化 18】



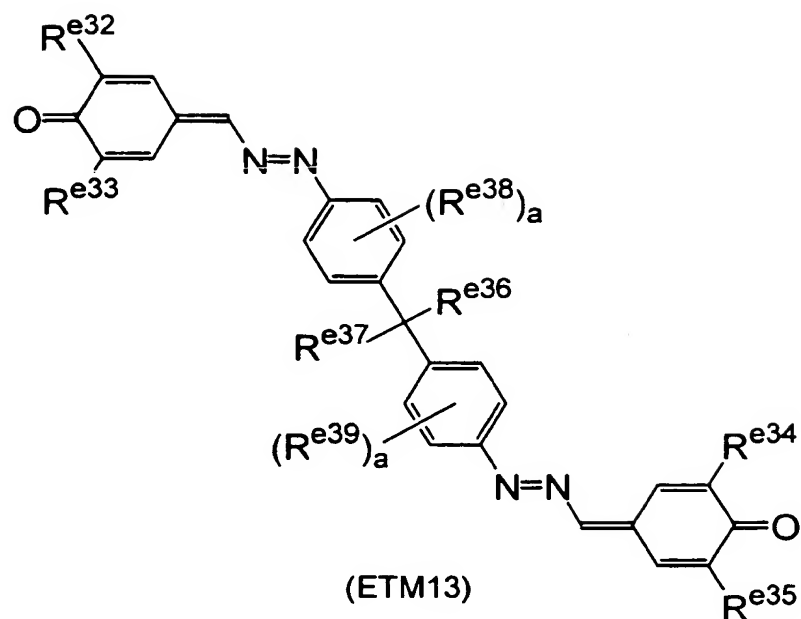
【0050】

【化19】



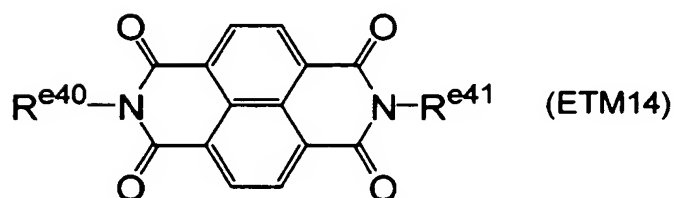
【0051】

【化 20】



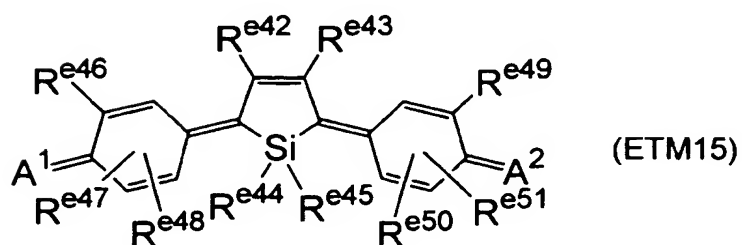
【0052】

【化 21】



【0053】

【化 22】



【0054】

〔式(ETM1)～(ETM15) 中、 $R_{e1} \sim R_{e11}$ 、 $R_{e13} \sim R_{e26}$ 、 $R_{e32} \sim R_{e37}$ 、 $R_{e40}$  および  $R_{e41}$  は同一または異なって、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 12 以下のアリール基を示す。 $R_{e12}$  は水素原子、炭素数 1～8 の

アルキル基、炭素数 12 以下のアリール基、炭素数 1～9 のアルキルカルボニル基、炭素数 1～9 のアルコキシカルボニル基、炭素数 13 以下のアリールカルボニル基または炭素数 13 以下のアリールオキシカルボニル基を示す。Re<sup>27</sup>、Re<sup>29</sup> および Re<sup>31</sup> は同一または異なって、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 12 以下のアリール基、塩素原子またはニトロ基を示す。Re<sup>28</sup>、Re<sup>30</sup>、Re<sup>38</sup> および Re<sup>39</sup> は同一または異なって、炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 12 以下のアリール基を示す。A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は同一または異なって、=O、=C(COOR<sup>11</sup>)<sub>2</sub> または =C(CN)<sub>2</sub> を示す。Re<sup>42</sup>～Re<sup>51</sup> は同一または異なって、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のフルオロアルキル基または炭素数 12 以下のアリール基を示す。Re<sup>52</sup> は炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 1～8 のフルオロアルキル基を示す。a は 0～3 の整数を、b は 0～4 の整数を、それぞれ示す。]

上記例示の電子輸送剤は 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

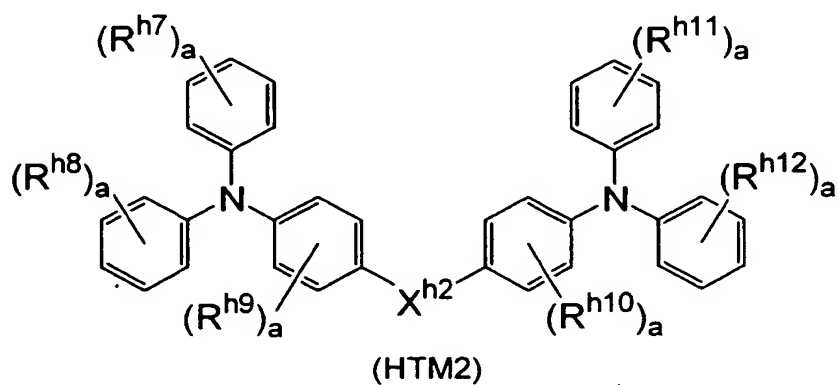
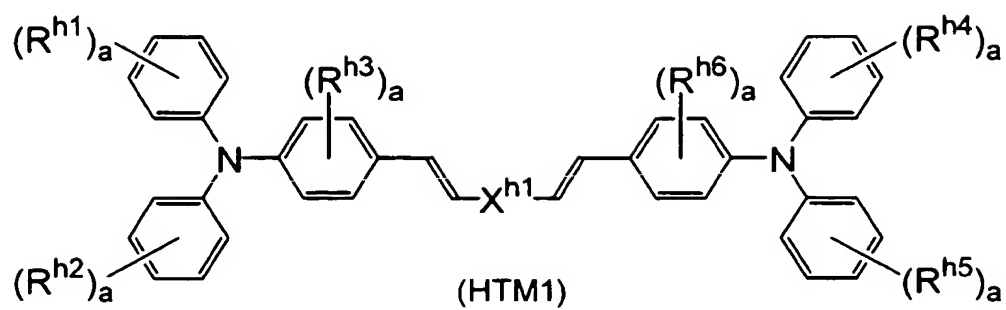
#### 【0055】

(正孔輸送剤)

本発明の電子写真感光体に使用可能な正孔輸送剤としては、従来公知の種々の正孔輸送剤が挙げられる。なかでも、下記の一般式(HTM1)で表されるビススチルベンジアミン誘導体、一般式(HTM2)で表されるビストリフェニルアミン誘導体、一般式(HTM3)で表されるトリフェニルアミノスチリル誘導体および一般式(HTM4)で表されるスチルベンアミン-ヒドラゾン誘導体を用いるのが好適である。

#### 【0056】

【化 23】



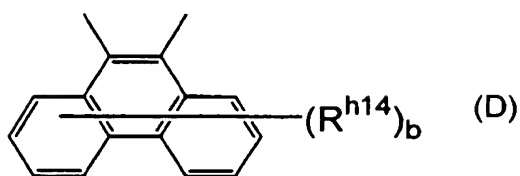
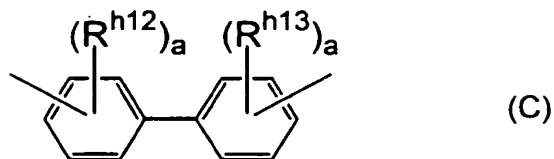
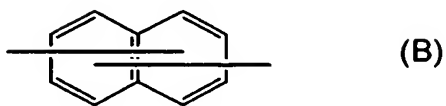
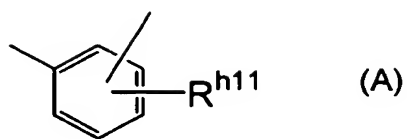
【0057】

(式(HTM1)の $X^{h1}$ は下記式(A)～(C)のいずれかを、式(HTM2)の $X^{h2}$ は下記式(A)～(D)のいずれかを、それぞれ示す。)

【0058】

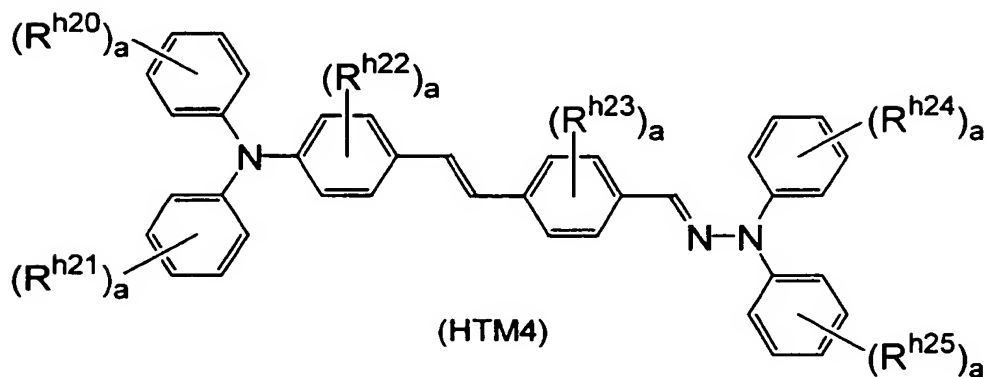
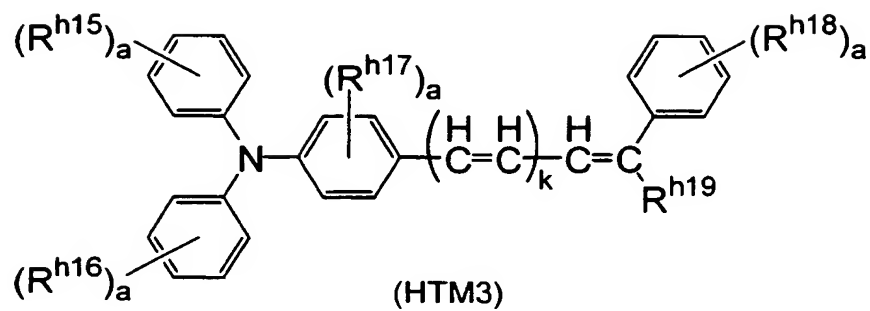


【化 2 4】



【0059】

【化 2 5】



【0060】

〔式(HTM1)～(HTM4)中、 $R^{h1} \sim R^{h18}$  および  $R^{h20} \sim R^{h25}$  は同一または異なつて、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基または炭素数 12 以下のアリール基を示す。 $R^{h19}$  は水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 12 以下のアリール基を示す。 $a$  および  $b$  は前記と同じである。 $k$  は 0～3 の整数を示す。〕

かかる正孔輸送剤は特にその電荷輸送能が高く、しかも電子輸送剤との間に電荷移動錯体を形成しにくく、上記一般式(1) で表される繰返し単位を備えるポリアリレート等のバインダ樹脂との相溶性が良好であるといった特徴を備えている。

#### 【0061】

なお、上記例示の正孔輸送剤のなかでも特に、上記式(h1)で表されるトリフェニルアミノスチリル構造をその分子中に備えるもの（上記一般式(HTM1), (HTM3) および(HTM4)で表されるもの）がより好適である。

上記例示の正孔輸送剤は 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0062】

##### 〔分散媒〕

本発明の電子写真感光体において、上記電荷発生剤、電荷輸送剤、バインダ樹脂等の各成分を分散・溶解させた塗布液を調製するための分散媒としては、感光層形成用塗布液の溶媒として従来用いられている種々の有機溶剤が使用可能である。かかる有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類； $n$ -ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等

が挙げられる。

なお、これに限定されるものではないが、本発明においては、上記電荷発生剤、電荷輸送剤、バインダ樹脂等の各成分を安定して分散させる上で、各種の有機溶剤の中でも特に、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、ジクロロエタンおよびクロロベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機溶剤を用いるのが好ましい。

#### 【0063】

##### 〔他の成分〕

感光層形成用の塗布液には、電子写真特性に悪影響を与えない範囲であれば、上記各成分のほかにも従来公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。さらに、電荷輸送剤や電荷発生剤の分散性、感光層表面の平滑性を良くするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

#### 【0064】

##### 〔導電性基体〕

上記感光層が形成される導電性基体には、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えば鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体；上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス；カーボンブラック等の導電性微粒子を分散させた樹脂基体等が挙げられる。

導電性基体の形状は、使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して十分な

機械的強度を有するものが好ましい。

#### 【0065】

##### 〔電子写真感光体の製造方法〕

本発明の電子写真感光体における感光層を形成する方法は、同一の層中に電荷発生剤と電荷輸送剤とを混在させる、いわゆる単層型感光体の場合と、電荷発生剤を含有する層（電荷発生層）と電荷輸送剤を含有する層（電荷輸送層）とを分離してなる、いわゆる積層型感光体の場合とで異なるが、いずれの感光層も、上記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートを含むバインダ樹脂とともに、電荷発生剤、電荷輸送剤等の感光層形成用の成分を溶媒中に溶解・分散させ、さらにこうして得られた塗布液を導電基体上に（直接にまたは下引き層を介して）塗布、乾燥することによって形成されるものである。

#### 【0066】

##### （単層型電子写真感光体の製造方法）

単層型の電子写真感光体は、電荷発生剤と電子輸送剤とバインダ樹脂と、さらに必要に応じて正孔輸送剤や上記他の成分を、適当な分散媒に分散または溶解させて、こうして得られた感光層形成用塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させて感光層を形成することによって得られる。

上記感光層形成用塗布液において、電荷発生剤は、バインダ樹脂100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部の割合で配合すればよい。電子輸送剤は、バインダ樹脂100重量部に対して5～200重量部、好ましくは10～100重量部の割合で配合すればよい。本発明のシラシクロペンタジエン誘導体(1)以外の電子輸送剤については、本発明の効果を損なわない範囲で配合すればよい。正孔輸送剤は、バインダ樹脂100重量部に対して5～500重量部、好ましくは25～200重量部の割合で配合すればよい。電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合において、電子輸送剤と正孔輸送剤との総量は、バインダ樹脂100重量部に対して20～500重量部、好ましくは30～200重量部とするのが適当である。

#### 【0067】

感光層形成用塗布液の塗布によって得られる感光層の厚さは5～100 $\mu$ m、

特に  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  となるように設定するのが好ましい。

前記感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、不溶性アゾ顔料、バインダ樹脂等を、適当な溶剤とともに、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、超音波分散機等の公知の手段を用いて分散混合して、こうして調製された分散液を公知の手段により導電性基体上に塗布して乾燥させればよい。

#### 【0068】

(積層型電子写真感光体の製造方法)

積層型の電子写真感光体の製造では、まず、電荷発生剤とバインダ樹脂と、さらに必要に応じて上記他の成分を、適当な分散媒に分散または溶解させ、こうして得られた電荷発生層形成用塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させて電荷発生層を形成する。次いで、電荷輸送剤（電子輸送剤と正孔輸送剤の少なくとも一方）とバインダ樹脂と、さらに必要に応じて上記他の成分を、適当な分散媒に分散または溶解させ、こうして得られた電荷輸送層形成用塗布液を上記の電荷発生層上に塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成する。こうして、導電性基体上に電荷発生層と電荷輸送層とをこの順序で積層してなる電子写真感光体を得られる。

なお、電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は上記と逆の順序であってもよいが、通常、電荷発生層の膜厚が薄く、その強度が十分ではないことから、上記のと通りの積層順序とするのが好ましい。

#### 【0069】

本発明の単層型および積層型電子写真感光体において特に限定されるものではないが、導電性基体と感光層との間には、感光体の特性を阻害しない範囲で下引き層（バリア層）を形成してもよい。また、感光体の表面には保護層を形成してもよい。

#### 【0070】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を説明する。

〔ポリアリレートの合成〕

(合成例 1)

1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン 56.4 g (0.20 mol)、tert-ブチルフェノール 1.5 g (0.010 mol) および水酸化ナトリウム 16.0 g (0.40 mol) を水 1.1 L に溶解し、こうして得られたアルカリ水溶液に、重合触媒としてのトリメチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して、激しく攪拌した。重合触媒の添加量は、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタンに対して 0.5 mol % となるように調整した。

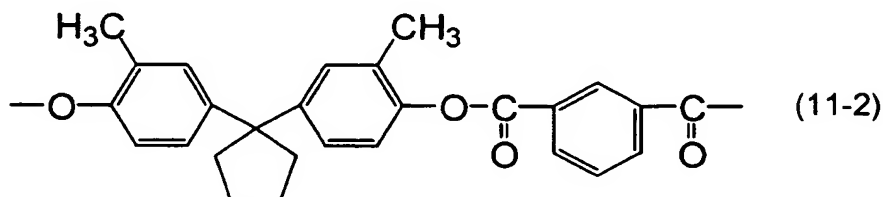
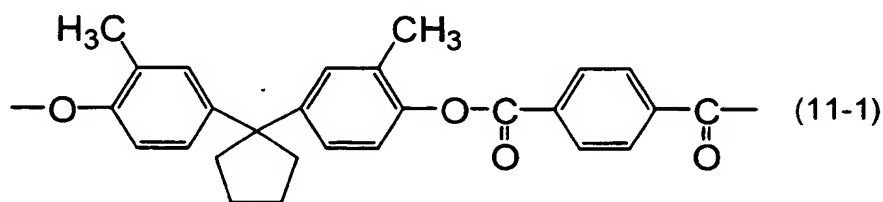
#### 【0071】

塩化テレフタロイル 20.2 g (0.10 mol) と塩化イソフタロイル 20.2 g (0.10 mol) とをジクロロメタン 0.73 L に溶解し、こうして得られたジクロロメタン溶液を上記攪拌下のアルカリ水溶液に添加して、重合反応を開始した。重合反応は 3 時間行い、反応中の反応液の温度は 20℃ となるように調整した。3 時間経過後、反応系内に酢酸を添加して重合反応を終了させた。

重合反応終了後、反応液を水で洗浄して、水層が中性になったことを確認してから、攪拌下のメタノール中にゆっくりと添加した。次いで、沈殿物を濾別、乾燥することによって、下記式(11-1)で表される繰返し単位と下記式(11-2)で表される繰返し単位とを 1:1 (モル比) の割合で備えるポリアリレート (resin-1) 72 g を得た。

#### 【0072】

##### 【化 26】



#### 【0073】

得られたポリアリレート (resin-1) のインヘレント粘度  $\eta_{inh}$  をテトラクロロエタン溶媒によって測定したところ、0.645であった。

#### 【0074】

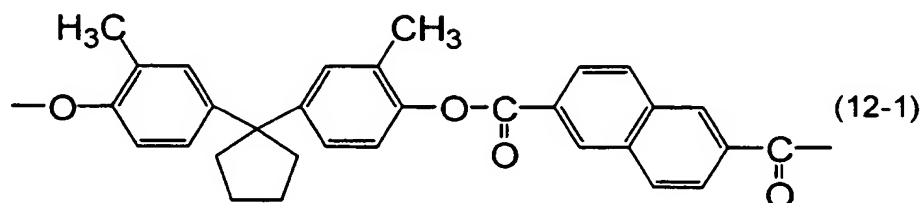
##### (合成例2)

塩化テレフタロイルと塩化イソフタロイルとに代えて、2,6-ナフタレンジカルボニルジクロリド 15.1 g (0.06 mol) と塩化イソフタロイル 28.3 g (0.14 mol) とを用いたほかは、合成例1と同様にしてポリアリレートの合成を行なった。

得られたポリアリレートは、下記式(12-1)で表される繰返し単位と、上記式(11-2)で表される繰返し単位とを3:7 (モル比) の割合で有するものである。

#### 【0075】

##### 【化27】



#### 【0076】

このポリアリレート (resin-2) のインヘレント粘度  $\eta_{inh}$  (溶媒: テトラクロロエタン) は0.72であった。

#### 【0077】

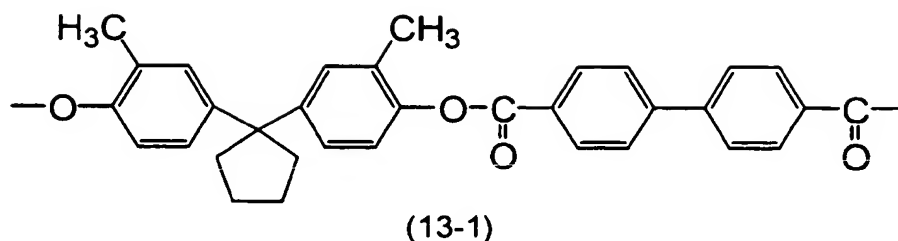
##### (合成例3)

塩化テレフタロイルと塩化イソフタロイルとに代えて、4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロリド 55.6 g (0.20 mol) を用いたほかは、合成例1と同様にしてポリアリレートの合成を行なった。

得られたポリアリレートは、下記式(13-1)で表される繰返し単位を備えるものである。

#### 【0078】

## 【化 28】



## 【0079】

このポリアリレート (resin-3) のインヘレント粘度  $\eta_{inh}$ . (溶媒: テトラクロロエタン) は 0.650 であった。

## 【0080】

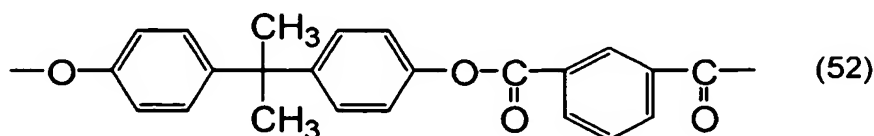
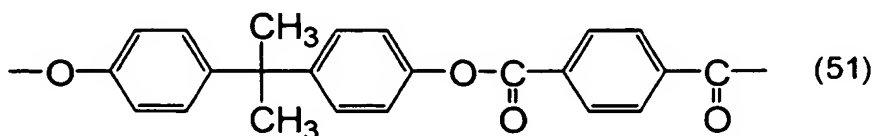
(比較合成例 1)

1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタンに代えて、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 45.6 g (0.20 mol) を用いたほかは、合成例 1 と同様にしてポリアリレートの合成を行なった。

得られたポリアリレートは、下記式 (51) で表される繰返し単位と下記式 (52) で表される繰返し単位とを 1 : 1 (モル比) の割合で含有するものである。

## 【0081】

## 【化 29】



## 【0082】

このポリアリレート (resin-4) のインヘレント粘度  $\eta_{inh}$ . (溶媒: テトラクロロエタン) は 0.721 であった。



## 【0083】

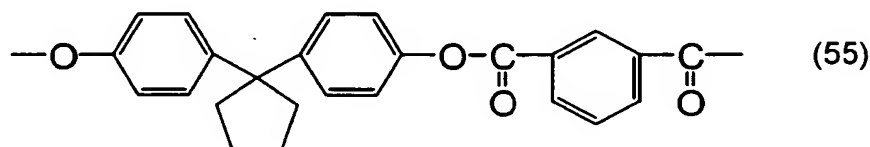
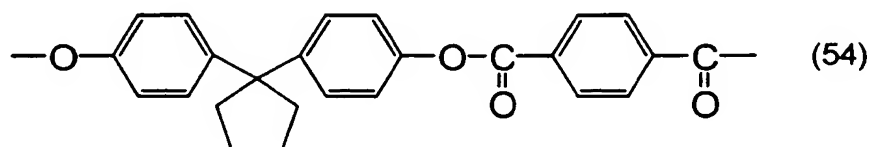
(比較合成例2)

1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタンに代えて、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン 50.8 g (0.20 mol) を用いたほかは、合成例1と同様にしてポリアリレートの合成を行った。

得られたポリアリレートは、下記式(54)で表される繰返し単位と下記式(55)で表される繰返し単位とを1:1(モル比)の割合で含有するものである。

## 【0084】

【化30】



## 【0085】

このポリアリレート(resin-6)のインヘレント粘度 $\eta_{inh}$ (溶媒:テトラクロロエタン)は0.705であった。

## 【0086】

〔電子写真感光体の製造〕

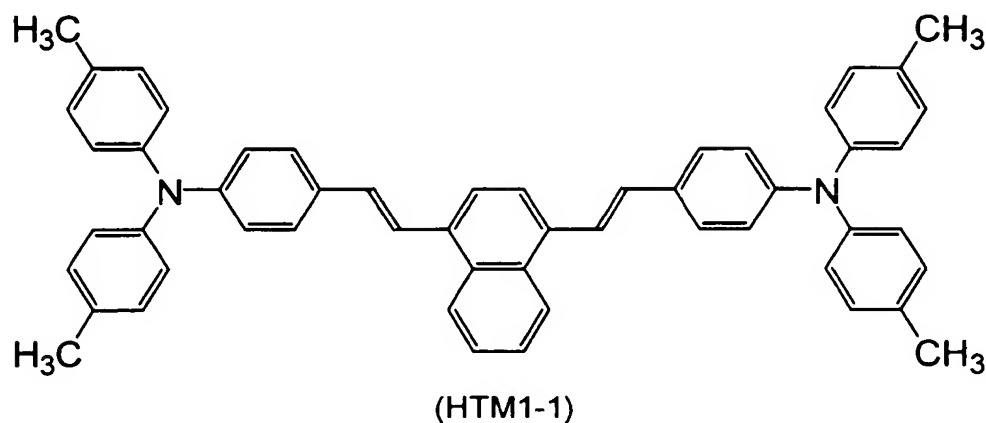
(実施例1)

電荷発生剤としてのX型無金属フタロシアニン(X-H<sub>2</sub>Pc) 3.5重量部、正孔輸送剤としての下記式(HTM1-1)で表されるビススチルベンジアミン誘導体 50重量部、電子輸送剤としての下記式(ETM1-1)で表されるジフェノキノン誘導体 30重量部、レベリング剤〔信越化学工業(株)製のジメチルシリコンオイル、品番「KF-96-50CS」〕 0.1重量部および上記合成例1で得られたバインダ樹脂(ポリアリレート(resin-1)) 100重量部を溶媒(テトラヒド

ロフラン) 600重量部中に加え、超音波分散機で溶解・分散させることによって、単層型感光層形成用の塗布液を得た。

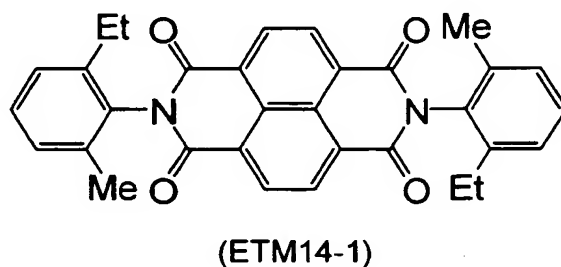
【0087】

【化31】



【0088】

【化32】



【0089】

(式(ETM14-1)中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示す。)

上記電荷発生剤は、上記式(CGM1)で表される無金属フタロシアニンのうち、結晶型がX型のものである。

次いで、上記感光層形成用塗布液を、シリコーンブレードを用いてアルミニウム製の基体上に塗布し、110℃で40分間乾燥させることにより、膜厚35μmの単層型感光層を備える電子写真感光体を得た。

【0090】

(実施例2, 3)

合成例1で得られたポリアリレート(resin-1)に代えて、実施例2では上記合

成例 2 で得られたポリアリレート (resin-2) を、実施例 3 では上記合成例 3 で得られたポリアリレート (resin-3) を、それぞれバインダ樹脂として用いたほかは、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

#### 【0091】

##### (比較例 1)

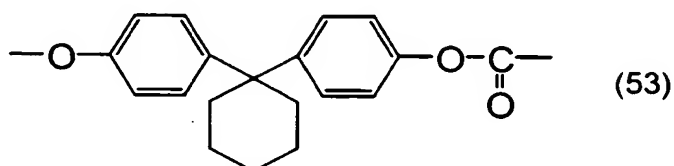
合成例 1 で得られたポリアリレート (resin-1) に代えて、上記比較合成例 1 で得られたポリアリレート (resin-4) をバインダ樹脂として用いたほかは、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

##### (比較例 2)

合成例 1 で得られたポリアリレート (resin-1) に代えて、下記式 (53) で表される繰返し単位を備えるポリカーボネート (resin-5) をバインダ樹脂として用いたほかは、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

#### 【0092】

##### 【化 3 3】



#### 【0093】

上記ポリカーボネート (resin-5) には、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製の商品名「ユーピロン (R) Z-300」(粘度平均分子量 [M<sub>v</sub>] 32,000) を用いた。

#### 【0094】

##### (物性評価)

上記実施例 1～3 および比較例 1, 2 の単層型電子写真感光体について、下記 (1) および (2) の物性評価試験を行なった。

##### (1) 正帯電時の感度の測定

電子写真感光体を静電式複写装置 [京セラミタ (株) 製の製品名「KM-5530」] に装着し、+800V に帯電して、波長 780nm の赤色半導体レーザー

光で露光した時の表面電位（明電位）を測定した。

上記露光時の表面電位値は+ 1 6 0 V以下であればよい。

# 【0 0 9 5】

## (2) 磨耗量の測定

電子写真感光体の感光層の膜厚を測定した後、当該電子写真感光体をデジタル複写機〔前出の「KM-5 5 3 0」〕に装着し、給紙・排紙を行わないほかは通常のコピー時の操作と同様にして、1 0 万回の連続印刷を行った。

連続印刷終了後、感光体ドラムから電子写真感光体を取り外して感光層の膜厚を測定し、連続印刷に供する前の膜厚との変化量（磨耗量）を算出した。

上記磨耗量は1. 2  $\mu$ m以下であればよい。

実施例 1 ～ 3 と比較例 1, 2 についての上記物性評価の結果を表 1 に示す。

# 【0 0 9 6】

## 【表 1】

### 〔単層型感光体〕

CGM: CGM1, HTM: HTM1-1, ETM: ETM14-1

		物 性 評 価	
		正帯電感度 (V)	磨 耗 量 ( $\mu$ m)
バインダ樹脂			
実施例 1	resin-1	136	1.09
実施例 2	resin-2	130	1.01
実施例 3	resin-3	130	1.02
比較例 1	resin-4	127	1.52
比較例 2	resin-5	127	1.29

# 【0 0 9 7】

表 1 より明らかなように、電子写真感光体の感度は、実施例および比較例のいずれについても良好であった。一方、感光層の耐久性（耐磨耗性）については、比較例で磨耗量が大きな値を示すのに対し、実施例では磨耗量が極めて少なかったことから、両者の差異は顕著であった。

# 【0 0 9 8】

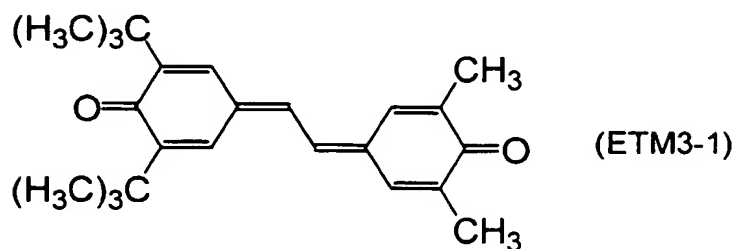
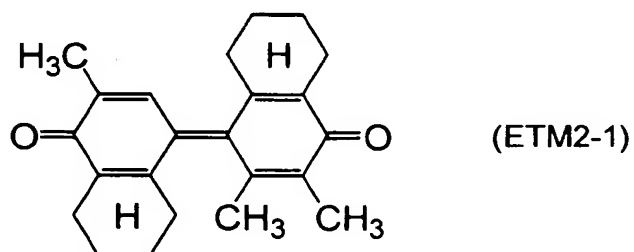
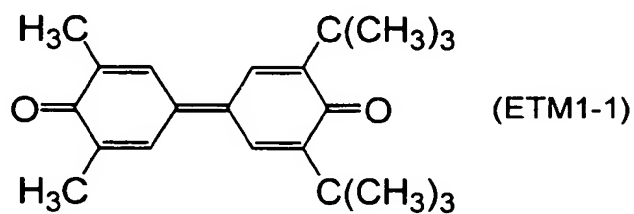
(実施例 4 ～ 16)

上記式(ETM14-1)で表される化合物に代えて、表2に示す化合物を電子輸送剤として用いたほかは、実施例1と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

表2に示す電子輸送剤は、それぞれ下記のとおりである。

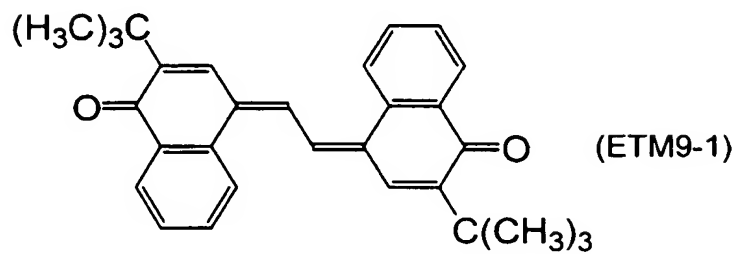
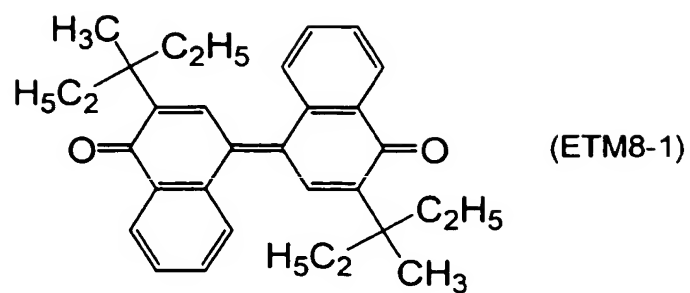
【0099】

【化34】



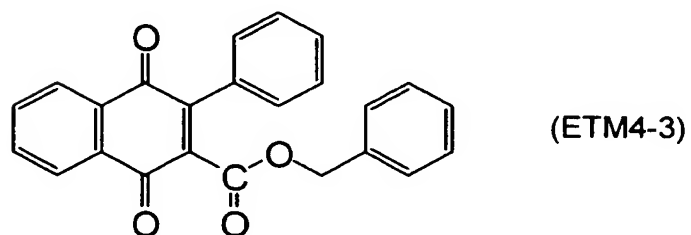
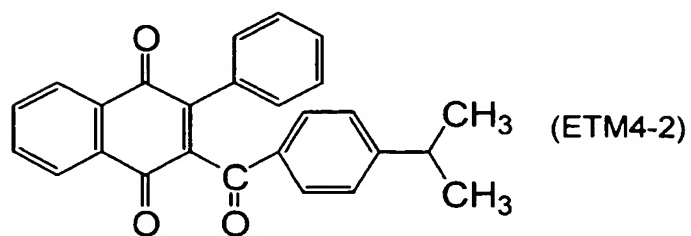
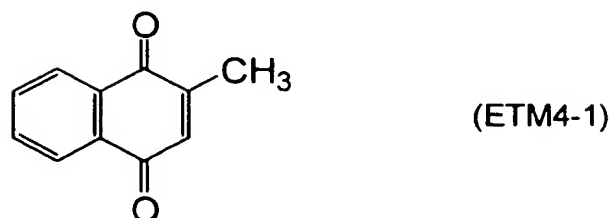
【0100】

【化 3 5】



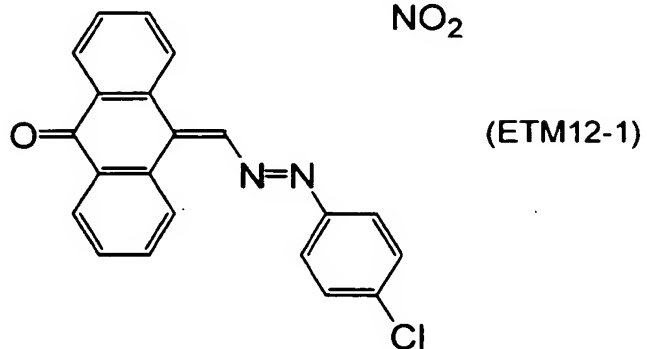
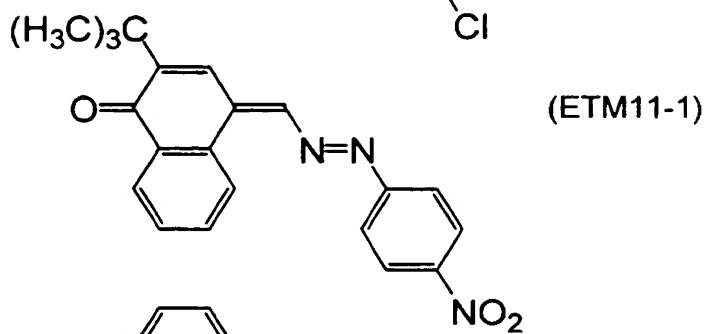
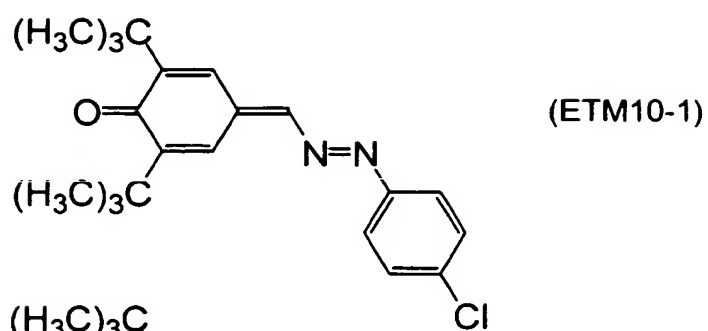
【0101】

【化 3 6】



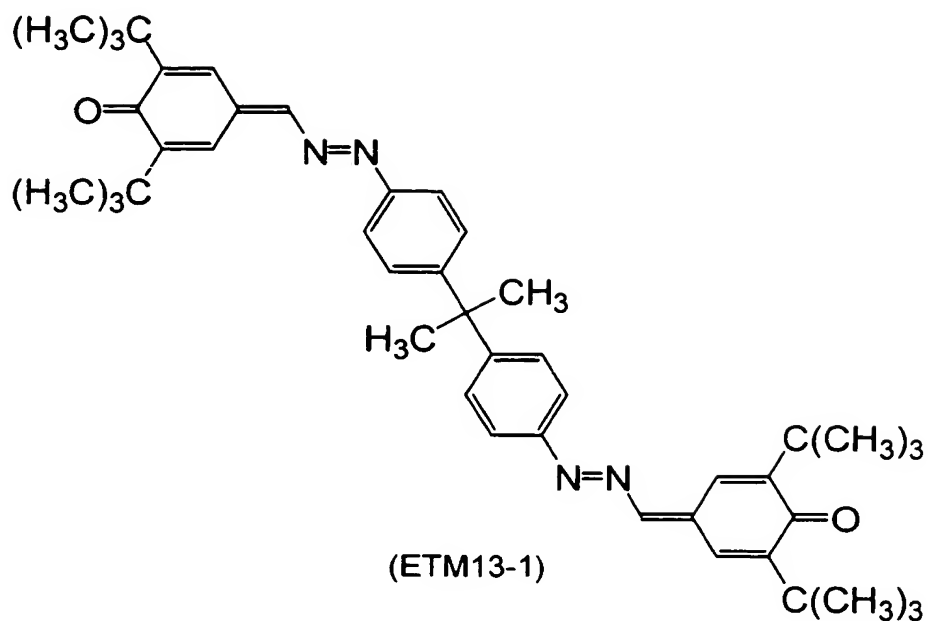
【0102】

【化 37】



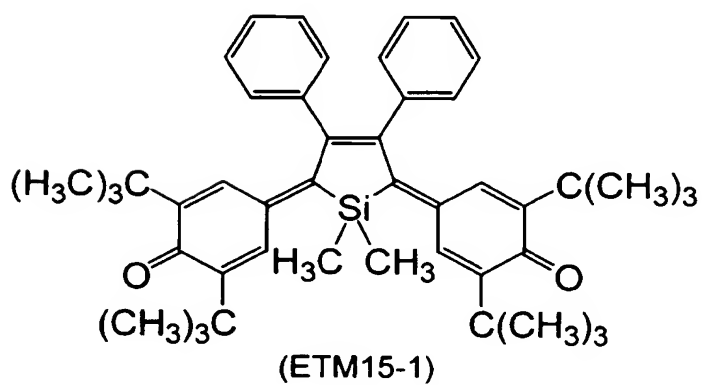
【0103】

【化 3 8】



【0104】

【化 3 9】



【0105】

実施例 4 ～ 16 の単層型電子写真感光体について、物性評価（正帯電感度および磨耗量の測定）を実施例 1 と同様に行なった。表 2 にその結果を示す。

【0106】



【表 2】

〔単層型感光体〕

CGM: CGM1, HTM: HTM1-1

	感光層形成材料		物性評価	
	バインダ樹脂	ETM	正帯電感度 (V)	磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	resin-1	ETM14-1	136	1.09
実施例 4	resin-1	ETM1-1	146	1.01
実施例 5	resin-1	ETM2-1	140	1.09
実施例 6	resin-1	ETM3-1	130	1.02
実施例 7	resin-1	ETM8-1	129	1.05
実施例 8	resin-1	ETM9-1	128	1.11
実施例 9	resin-1	ETM4-1	155	1.11
実施例 10	resin-1	ETM4-2	144	1.14
実施例 11	resin-1	ETM4-3	142	1.09
実施例 12	resin-1	ETM10-1	136	1.00
実施例 13	resin-1	ETM11-1	136	1.00
実施例 14	resin-1	ETM12-1	132	1.04
実施例 15	resin-1	ETM13-1	145	1.13
実施例 16	resin-1	ETM15-1	132	1.07

【0107】

表2より明らかなように、いずれの実施例についても、その感度や耐久性（耐磨耗性）が良好であった。

【0108】

（実施例 17～22 および比較例 3～6）

実施例 17～22 については、上記式(HTM1-1)で表される化合物に代えて表3に示す化合物を正孔輸送剤として用いたほかは、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

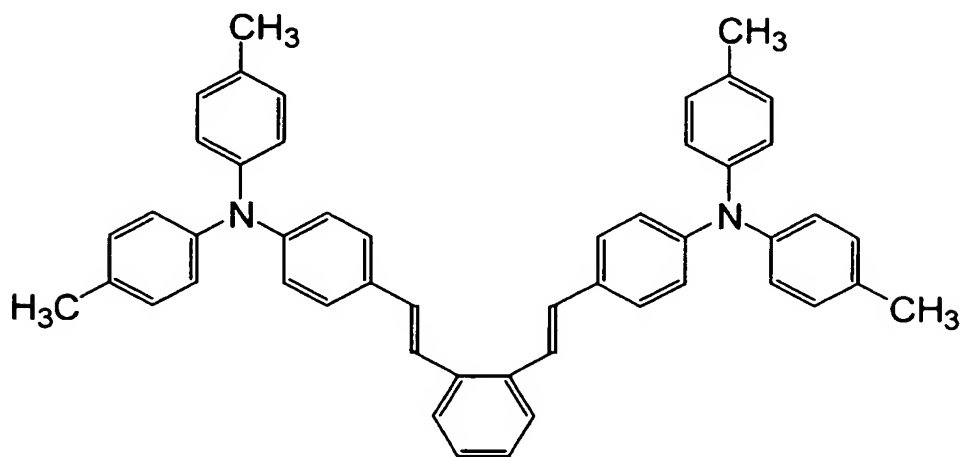
比較例 3～6 については、正孔輸送剤として下記式(HTM5-2)または(HTM5-3)で表される化合物を用い、さらにバインダ樹脂として上記(resin-4) で表されるポリアリレートまたは上記(resin-5) で表されるポリカーボネートを用いたほかは

、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

表 3 に示す正孔輸送剤は、それぞれ下記のとおりである。

【0109】

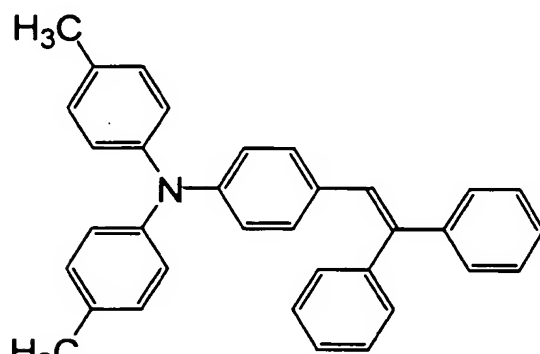
【化 40】



(HTM1-2)

【0110】

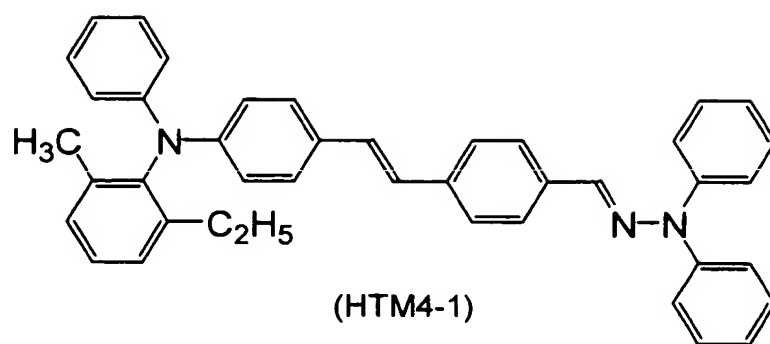
【化 41】



(HTM3-1)

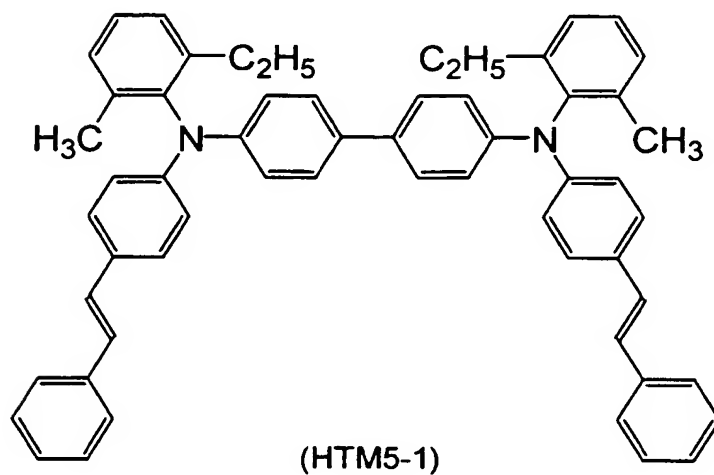
【0111】

【化 4 2】



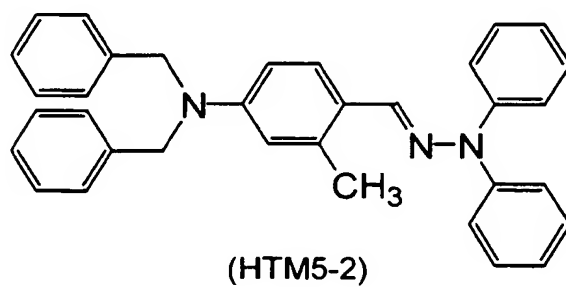
【0 1 1 2】

【化 4 3】



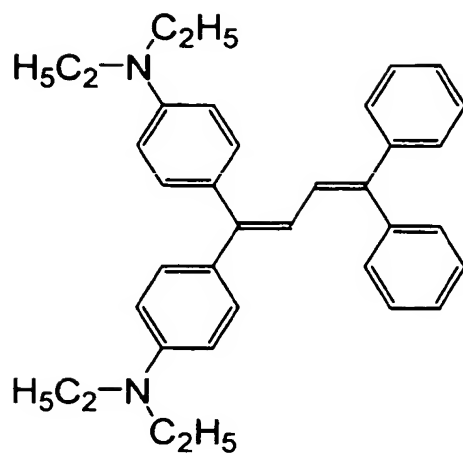
【0 1 1 3】

【化 4 4】



【0 1 1 4】

## 【化 4 5】



(HTM5-3)

## 【0115】

実施例 17～22 および比較例 3～6 の単層型電子写真感光体について、物性評価（正帯電感度および磨耗量の測定）を実施例 1 と同様に行なった。表 3 にその結果を示す。

## 【0116】

【表 3】

〔単層型感光体〕

CGM: CGM1, ETM: ETM14-1

	感光層形成材料		物性評価	
	バインダ樹脂	HTM	正帯電感度 (V)	磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	resin-1	HTM1-1	136	1.09
実施例 17	resin-1	HTM1-2	135	1.10
実施例 18	resin-1	HTM3-1	146	1.12
実施例 19	resin-1	HTM4-1	147	1.02
実施例 20	resin-1	HTM5-1	142	1.19
実施例 21	resin-1	HTM5-2	293	1.18
実施例 22	resin-1	HTM5-3	261	1.19
比較例 3	resin-4	HTM5-2	280	1.62
比較例 4	resin-4	HTM5-3	245	1.60
比較例 5	resin-5	HTM5-2	277	1.35
比較例 6	resin-5	HTM5-3	244	1.39

## 【0117】

表3より明らかなように、いずれの実施例もその感度や耐久性（耐磨耗性）が良好であった。これに対し、比較例はいずれもその磨耗量が大きく、耐磨耗性の点で、実施例との差異は顕著であった。

## 【0118】

（実施例23～26）

上記式(CGM1)で表される化合物に代えて、表4に示す化合物を電荷発生剤として用いたほかは、実施例1と同様にして単層型電子写真感光体を製造した。

式(CGM2)で表される電荷発生剤（チタニルフタロシアニン）は、その結晶構造によって、いわゆるY型のもの（CGM2（Y））と、いわゆる $\alpha$ 型のもの（CGM2（ $\alpha$ ））のものに分類される。実施例23ではY型のチタニルフタロシアニンを、実施例24では $\alpha$ 型のチタニルフタロシアニンを、それぞれ使用した。また、実施例23では、CGM2（Y）3.5重量部とともに、上記式(Pig1)

で表されるアゾ系顔料 (C. I. ピグメント 16) を 3.5 重量部配合した。

実施例 23～26 の単層型電子写真感光体について、物性評価 (正帯電感度および磨耗量の測定) を実施例 1 と同様に行なった。表 4 にその結果を示す。

【0119】

【表 4】

〔単層型感光体〕

HTM: HTM1-1, ETM: ETM14-1

	感光層形成材料		物性評価	
	バインダ樹脂	CGM	正帯電感度 (V)	磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	resin-1	CGM1	136	1.09
実施例 23	resin-1	CGM2 (Y)	105	1.11
実施例 24	resin-1	CGM2 ( $\alpha$ )	110	1.07
実施例 25	resin-1	CGM3	112	1.09
実施例 26	resin-1	CGM4	129	1.11

【0120】

表 4 より明らかなように、いずれの実施例についても、その感度や耐久性 (耐磨耗性) が良好であった。

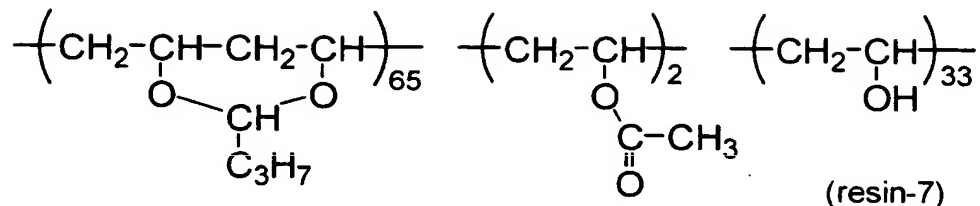
【0121】

(実施例 27)

Y 型チタニルフタロシアニン (CGM2 (Y)) 1 重量部と、下記式 (resin-7) で表されるポリアリレート 1 重量部とを溶媒 (ジアセトンアルコール) 48 重量部中に加えて、超音波分散機で溶解、分散させることにより、電荷発生層形成用の塗布液を得た。

【0122】

## 【化 4 6】



## 【0123】

一方、上記正孔輸送剤(HTM1-1)70重量部、レベリング剤（前出の「KF-96-50CS」）0.1重量部および上記バインダ樹脂(resin-1)100重量部を、溶媒（テトラヒドロフラン）550重量部中に加えて、超音波分散機で溶解、分散させることにより、電荷輸送層形成用の塗布液を得た。

まず、上記電荷発生層形成用塗布液を、ディッピング法によってアルミニウム製の基体上に塗布し、50℃で30分間乾燥させて膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。次いで、その表面に、シリコンブレードを用いて上記電荷輸送層形成用塗布液を塗布し、110℃で45分間乾燥させて膜厚30μmの電荷発生層を形成することにより、積層型の電子写真感光体（負帯電型）を得た。

## 【0124】

（実施例28, 29および比較例7～9）

バインダ樹脂(resin-1)に代えて、実施例28では上記(resin-2)で表されるポリアリレートを、実施例29では上記(resin-3)で表されるポリアリレートを、比較例7では上記(resin-4)で表されるポリアリレートを、比較例8では上記(resin-5)で表されるポリカーボネートを、それぞれバインダ樹脂として用いたほかは、実施例27と同様にして積層型電子写真感光体を製造した。

また、比較例9では、電荷輸送層形成用塗布液のバインダ樹脂(resin-1)に代えて、上記(resin-7)で表されるポリビニルブチラル樹脂を用いたほかは、実施例27と同様にして積層型電子写真感光体を製造した。

## 【0125】

（物性評価）

上記実施例27～29および比較例7～9の積層型電子写真感光体について、下記(3)および上記(2)の物性評価試験を行なった。

## (3) 負帯電感度の測定

電子写真感光体を静電式複写装置〔前出の「KM-5530」の改造機〕に装着し、 $-800\text{ V}$ に帯電して、波長 $780\text{ nm}$ の赤色半導体レーザ光で露光した時の表面電位（明電位）を測定した。

上記露光時の表面電位値は $-90\text{ V}$ 以上であればよい。

実施例 27～29 および比較例 7～9 についての上記物性評価の結果を表 5 に示す。

【0126】

【表 5】

〔積層型感光体〕

HTM: HTM1-1

	感光層形成材料		物性評価	
	バインダ樹脂	CGM	負帯電感度 (V)	磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 27	resin-7, -1 *	CGM2 (Y)	- 59	1.02
実施例 28	resin-2	CGM2 (Y)	- 63	1.14
実施例 29	resin-3	CGM2 (Y)	- 64	1.04
比較例 7	resin-4	CGM2 (Y)	- 55	1.49
比較例 8	resin-5	CGM2 (Y)	- 56	1.22
比較例 9	resin-7 *	CGM2 (Y)	-155	6.22

【0127】

\*：実施例 27 のバインダ樹脂は、電荷発生層で“resin-7”を使用し、最外層となる電荷輸送層で“resin-1”を使用した。比較例 9 では、電荷発生層と電荷輸送のいずれにおいても、バインダ樹脂として“resin-7”を使用した。

表 5 より明らかなように、電子写真感光体の感度は、実施例および比較例のいずれについても良好であった。一方、感光層の耐久性（耐磨耗性）については、比較例で磨耗量が大きな値を示すのに対し、実施例では磨耗量が極めて少なかったことから、両者の差異は顕著であった。

【0128】



(実施例 3 0 ～ 3 5 および比較例 1 0 ～ 1 3 )

実施例 3 0 ～ 3 5 については、上記式(HTM1-1)で表される化合物に代えて表 6 に示す化合物を正孔輸送剤として用いたほかは、実施例 2 7 と同様にして積層型電子写真感光体を製造した。

比較例 1 0 ～ 1 3 については、正孔輸送剤として上記式(HTM5-2)または(HTM5-3)で表される化合物を用い、さらにバインダ樹脂として上記(resin-4) で表されるポリアリレートまたは上記(resin-5) で表されるポリカーボネートを用いたほかは、実施例 2 7 と同様にして積層型電子写真感光体を製造した。

実施例 3 0 ～ 3 5 および比較例 1 0 ～ 1 3 の積層型電子写真感光体について、物性評価（負帯電感度および磨耗量の測定）を実施例 2 7 と同様に行なった。表 6 にその結果を示す。

【 0 1 2 9 】

【表 6】

〔積層型感光体〕

CGM: CGM2 (Y)

	感光層形成材料		物 性 評 価	
	バインダ樹脂	HTM	負帯電感度 (V)	磨 耗 量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 27	resin-1	HTM1-1	-59	1.02
実施例 30	resin-1	HTM1-2	-62	0.95
実施例 31	resin-1	HTM3-1	-64	1.03
実施例 32	resin-1	HTM4-1	-66	1.05
実施例 33	resin-1	HTM5-1	-67	1.07
実施例 34	resin-1	HTM5-2	-93	1.15
実施例 35	resin-1	HTM5-3	-93	1.17
比較例 10	resin-4	HTM5-2	-88	1.49
比較例 11	resin-4	HTM5-3	-89	1.55
比較例 12	resin-5	HTM5-2	-92	1.23
比較例 13	resin-5	HTM5-3	-87	1.30

【 0 1 3 0 】

表 6 より明らかなように、いずれの実施例もその感度や耐久性（耐磨耗性）が良好であった。これに対し、比較例はいずれもその磨耗量が大きく、耐磨耗性の点で、実施例との差異は顕著であった。

# 【0131】

（実施例 36, 37）

上記式 (CGM2(Y)) で表される化合物に代えて、表 7 に示す化合物を電荷発生剤として用いたほかは、実施例 27 と同様にして積層型電子写真感光体を製造した。

なお、実施例 36 では  $\alpha$  型のチタニルフタロシアニンを使用した。

実施例 36, 37 の積層型電子写真感光体について、物性評価（負帯電感度および磨耗量の測定）を実施例 27 と同様に行なった。表 7 にその結果を示す。

# 【0132】

【表 7】

〔積層型感光体〕  
HTM: HTM1-1

	感光層形成材料		物性評価	
	バインダ樹脂	CGM	負帯電感度 (V)	磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 27	resin-1	CGM2 (Y)	-59	1.02
実施例 36	resin-1	CGM2 ( $\alpha$ )	-80	1.02
実施例 37	resin-1	CGM3	-71	1.00

# 【0133】

表 7 より明らかなように、いずれの実施例についても、その感度や耐久性（耐磨耗性）が良好であった。

# 【0134】

（比較例 14 ~ 16）

(resin-1) で表されるポリアリレートに代えて、上記比較合成例 2 で得られたポリアリレート (resin-6) をバインダ樹脂として用いたほかは、比較例 9 につい

ては実施例 1 と同様にして、比較例 10 については実施例 17 と同様にして、比較例 11 については実施例 21 と同様にして、それぞれ単層型電子写真感光体を製造した。

#### 【0135】

##### (物性評価)

上記実施例 1, 17 および 21 と、上記比較例 14 ~ 16 の単層型電子写真感光体について、下記(i) および(ii)の物性評価試験を行なった。

##### (i) NO<sub>x</sub> ガス暴露後の帯電変化量の測定

電子写真感光体をそれぞれ静電式複写装置(京セラミタ(株)製の「Creage 7325」改良型)に設置して、表面電位が+800Vとなるようにグリッド電圧を設定しつつ帯電させた。次いで、各実施例、比較例の電子写真感光体を24ppmのNO<sub>x</sub>ガス雰囲気暴露(50時間)し、暴露前に設定したグリッド電圧と同じ条件での表面電位を測定した。さらに、NO<sub>x</sub>ガス暴露前後の表面電位の変化量(V)を求めて、電子写真感光体の耐NO<sub>x</sub>性を評価した。例えば、NO<sub>x</sub>ガス暴露前の表面電位が800Vであって、暴露後の表面電位が690Vであれば、評価は-110Vとなる。NO<sub>x</sub>ガス暴露前後の表面電位の変化量は-150V以下であればよい(暴露後の表面電位の低下量が150Vよりも小さければよい)。変化量が-150Vを超える(暴露後に-150Vを超えて小さくなる)ほど、電子写真感光体の耐NO<sub>x</sub>性が低いといえる。

#### 【0136】

##### (ii) NO<sub>x</sub> ガス暴露後の塗布液の性状変化

実施例 1, 17 および 21 と比較例 14 ~ 16 で作製した感光層形成用塗布液を、それぞれ24ppmのNO<sub>x</sub>ガス雰囲気暴露して、暴露開始から3日間経過後における塗布液の性状を目視で観察した。

実施例 1, 17 および 21 と比較例 14 ~ 16 についての上記物性評価の結果を表8に示す。

#### 【0137】

【表 8】

〔単層型感光体〕

ETM: ETM14-1

	感光層形成材料			物性評価	
	バインダ 樹脂	CGM	HTM	暴露後の 帯電 変化量	3 日間 経過後
実施例 1	resin-1	CGM1	HTM 1-1	-51 V	変化なし
実施例 17	resin-1	CGM1	HTM 1-2	-33 V	変化なし
実施例 21	resin-1	CGM2(Y)	HTM 1-1	-29 V	変化なし
比較例 14	resin-6	CGM1	HTM 1-1	-92 V	ゲル化
比較例 15	resin-6	CGM1	HTM 1-2	-75 V	ゲル化
比較例 16	resin-6	CGM2(Y)	HTM 1-1	-61 V	ゲル化

【0 1 3 8】

表 8 より明らかなように、実施例では暴露後の帯電変化量が小さく抑えられており、感光層形成用塗布液の物性変化も観察されなかった。一方、比較例では暴露後の帯電変化量が大きく、しかも感光層形成用塗布液がゲル化するなど、その物性変化も大きかった。これらの点について、両者の差異は顕著であった。

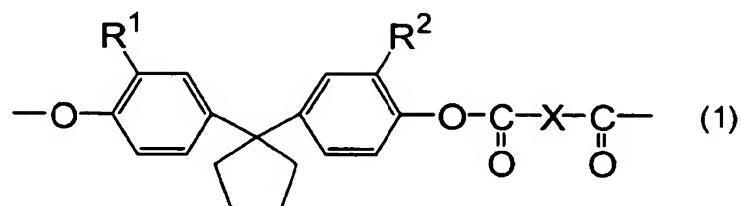
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐磨耗性と耐ガス性とを両立させつつ、双方の特性を改善して、より一層の長寿命化を達成し得る電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に感光層を設けてなるものであって、当該感光層が、下記一般式(1)で表される繰返し単位を備えるポリアリレートをバインダ樹脂として含有することを特徴とする。当該ポリアリレートはバインダ樹脂全体の30重量%以上の割合で含有される。

【化1】



〔式(1) 中、Xはフェニレン基、ナフチレン基またはビフェニレン基を示す。〕

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 4 4 4 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 1 5 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 月 3 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中心区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号

氏 名

京セラミタ株式会社